

(11)Publication number : 2000-058117

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-218001

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
UBE IND LTD

(22)Date of filing : 31.07.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI MASATOSHI
YASUTAKE ZENSAKU
ABE KOJI
UEKI AKIRA
TAKAI TSUTOMU

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To secure safety of a battery by using an additive having no adverse effect battery characteristics, such as a low-temperature characteristic and storage characteristic, etc., even when it is added to an electrolyte, and effectively acting on overcharging.

SOLUTION: An ether derivative represented by the general formula is included in an electrolyte obtained by dissolving a lithium salt as a solute in an organic solvent. In the formula, R1 represents a phenyl, allyl radical, or alkylphenyl, and R2 represents an alkyl, phenyl, allyl radical or alkylphenyl of 1-6C. Or else, R1 and R2 are coupled 5 or 6-membered ether compounds, and at either the R1 and R2 represents an aryl.



(51)Int.Cl.⁷識別記号F Iテーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40H 0 1 M 10/40A 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 2 O L （全 15 頁）

(21)出願番号	特願平10－218001	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22)出願日	平成10年 7 月31日 (1998. 7. 31)	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号
		(72)発明者	高橋 昌利 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(74)代理人	100064724 弁理士 長谷 照一 （外 2 名）

最終頁に続く

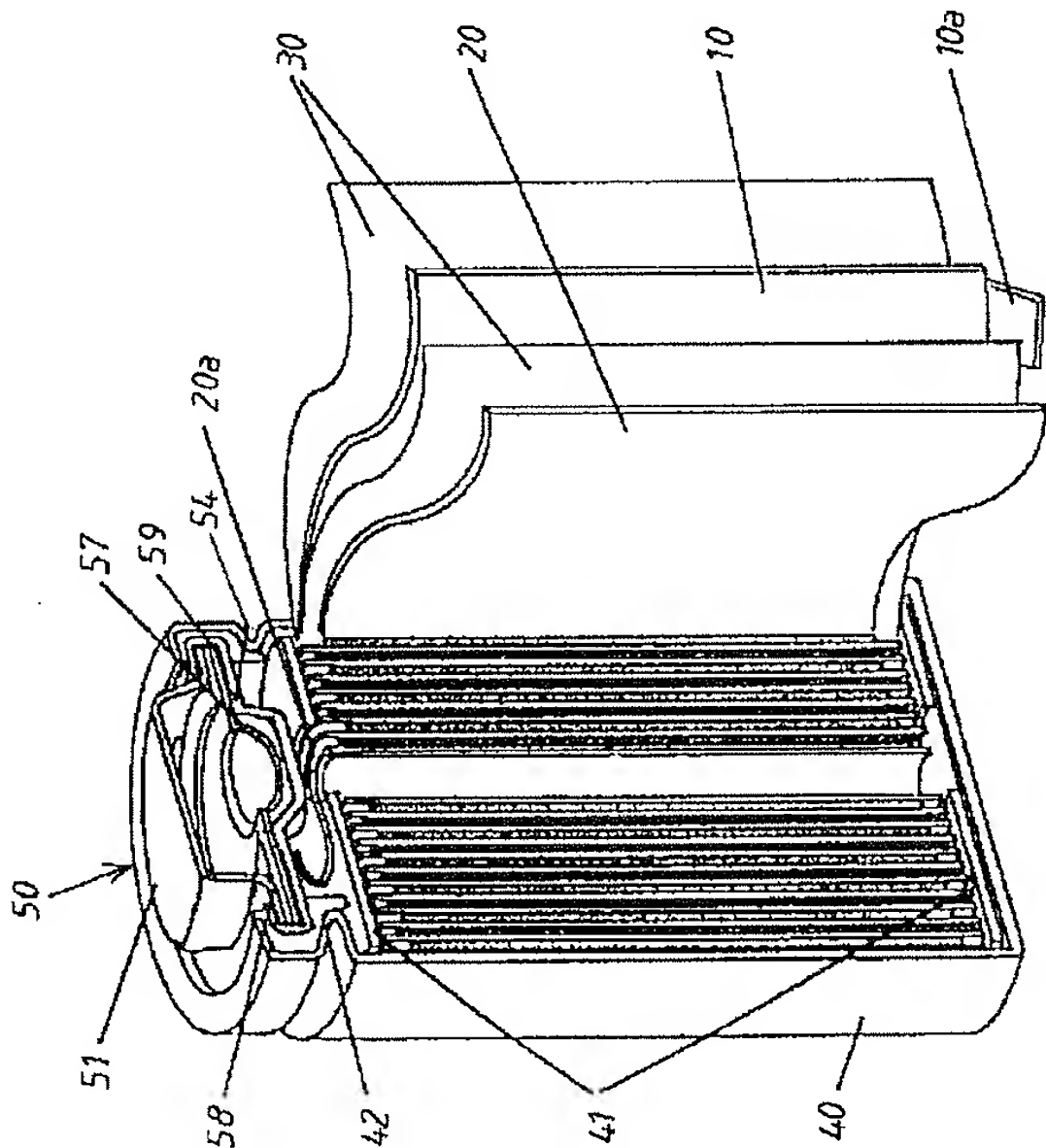
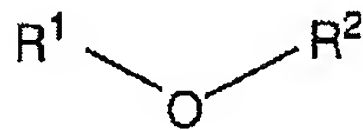
(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【課題】 電解液に添加しても低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼさなく、かつ過充電に対しては有効に作用する添加剤を用いて電池の安全性を確保できるようにする。

【解決手段】 有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液に下記の化1 1の一般式で表されるエーテル誘導体が含有されている。ただし、化1 1に示したR¹はフェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示し、R²は炭素数 1～6のアルキル基、フェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示す。または、R¹、R²は連結された5～6員環エーテル化合物であり、R¹、R²の少なくとも一方はアリール基を示す。

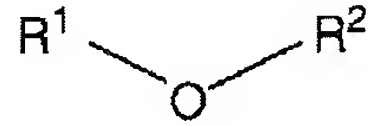
【化1 1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した非水系電池用電解液であって、
前記有機溶媒に下記の化1の一般式で表されるエーテル誘導体が含有されていることを特徴とする非水系電池用電解液。

【化1】

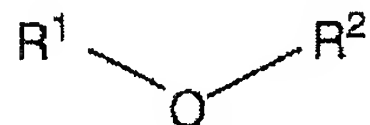


ただし、上記化1に示した R^1 はフェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示し、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示す。または、 R^1 、 R^2 は連結される5～6員環エーテル化合物であり、 R^1 、 R^2 の少なくとも一方はアリール基を示す。

【請求項2】 前記エーテル誘導体は、ジフェニルエーテル、2,3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、3-フェノキシトルエンから選択した少なくとも1種を備えていることを特徴とする請求項1に記載の非水系電池用電解液。

【請求項3】 リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極と炭素を負極活物質とする負極とをセパレータを介して積層して構成された電極体を電池容器内に備え、とともに、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を備えた非水系二次電池であって、
前記電解液に下記の化2の一般式で表されるエーテル誘導体が含有されていることを特徴とする非水系二次電池。

【化2】



ただし、上記化1に示した R^1 はフェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示し、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示す。または、 R^1 、 R^2 は連結される5～6員環エーテル化合物であり、 R^1 、 R^2 の少なくとも一方はアリール基を示す。

【請求項4】 前記エーテル誘導体は、ジフェニルエーテル、2,3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、3-フェノキシトルエンから選択した少なくとも1種を備えていることを特徴とする請求項3に記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した非水系電池用電解液およびこの

電解液を用いた非水系二次電池に係り、特に、過充電しても安全性が確保できる電解液およびこの電解液を用いた非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、軽量化はめざましく、それに伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途は限られたものであった。一方、二次電池の分野では従来より鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池等が用いられてきたが、これらは小型軽量化という点で大きな問題点を有している。

【0003】 そこで、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池としてリチウムイオン電池が実用化されるようになり、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられるようになった。この種のリチウムイオン電池は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料を用い、正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用い、電池として組み立てた後、初回の充電により正極活物質から出たリチウムイオンがカーボン粒子内に入って充放電可能となる電池である。

【0004】 このようなリチウムイオン電池にあっては、過充電を行うと、過充電状態になるに伴い、正極からは過剰なリチウムが抽出され、負極ではリチウムの過剰な挿入が生じて、正・負極の両極が熱的に不安定化する。正・負極の両極が熱的に不安定になると、やがては電解液の有機溶媒を分解するように作用し、急激な発熱反応が生じて、電池が異常に発熱するという事態を生じ、電池の安全性が損なわれるという問題を生じた。このような状況は、リチウムイオン電池のエネルギー密度が増加するほど重要な問題となる。

【0005】 このような問題を解決するため、電解液中に添加剤として少量の芳香族化合物を添加することによって、過充電に対して安全性を確保できるようにしたものが、例えば、特開平7-302614号公報、特開平9-50822号公報において提案された。この特開平7-302614号公報、特開平9-50822号公報において提案されたものにあっては、負極に炭素材料を用い、電解液の添加剤として、分子量500以下で満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような π 電子軌道をもつアニソール誘導体などの芳香族化合物を使用するようにしている。このような芳香族化合物は、過充電時に過充電を消費することで電池が保護される。

【0006】 また、電解液中に添加剤を添加することによって、過充電に対して安全性を確保できるようにした

ものが、例えば、特開平9-106835号公報において提案された。この特開平9-106835号公報において提案されたものにあつては、負極に炭素材料を用い、電解液の添加剤として、電池の最大動作電圧以上の電池電圧で重合することによって、電池の内部電圧を高くし、過充電時に電池を保護することができるようにしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平7-302614号公報、特開平9-50822号公報において提案されたものにあつては、アニソール誘導体は過充電に対しては有効に作用するのに対して、サイクル特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすという問題を生じた。また、芳香族化合物は4.5V程度の電位で酸化分解されて、ガスを発生するとともに、重合物を形成することにより、過充電を消費して電池を保護する反面、電解液組成によっては、その重合物が溶解して過充電を消費できない場合も生じる。結局、 π 電子軌道をもつアニソール誘導体などの芳香族化合物は必ずしも過充電を抑制するとはいえないものである。

【0008】一方、特開平9-106835号公報において提案されたものにあつては、電解液の添加剤として使用するビフェニルは、極性が低く、かつ電解液に対する溶解性が低いため、低温作動時に添加剤が一部析出して電池特性の低下を惹起するという問題を生じた。また、3-クロロチオフェンは刺激性があり、しかも悪臭が強くて取り扱いが難しく、さらに酸化分解されやすいという問題点があり、フランも酸化分解されやすく、いずれの化合物も電池特性に悪影響を及ぼすという問題点がある。

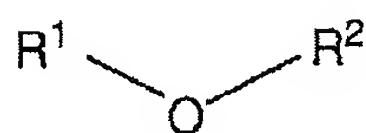
【0009】そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、電解液に添加しても低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼさなく、かつ過充電に対しては有効に作用する添加剤を用いて電池の安全性を確保できるようにすることを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】このため、本発明の非水系電池用電解液においては、有機溶媒に下記の化3の一般式で表されるエーテル誘導体が含有されていることを特徴とする。ただし、化3に示した R^1 はフェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示し、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示す。または、 R^1 、 R^2 は連結される5～6員環エーテル化合物であり、 R^1 、 R^2 の少なくとも一方はアリール基を示す。

【0011】

【化3】



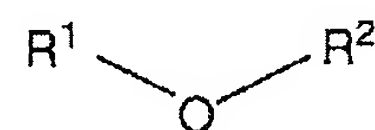
【0012】上記化3の一般式で表されるエーテル誘導体は、電解液中の有機溶媒との親和性が良いため、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすことはない。このため、上記化3の一般式で表されるエーテル誘導体が含有された電解液は電池性能を劣化させることがない。また、エーテル誘導体が重合反応して生成された重合物は、電解液中で再溶解が起こりにくい物質であるため、過充電に対しても有効に作用する。このため、上記化3の一般式で表されるエーテル誘導体が含有された電解液を用いることにより、電池の安全性が確保できるようになる。

【0013】そして、エーテル誘導体は、ジフェニルエーテル、2,3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、3-フェノキシトルエンから選択した少なくとも1種を備えるようにすることが好ましい。

【0014】また、本発明は、リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極と炭素を負極活物質とする負極とをセパレータを介して積層して構成した電極体を電池容器内に備えるとともに、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を備えた非水系二次電池であつて、電解液に下記の化4の一般式で表されるエーテル誘導体が含有されていることを特徴とする。ただし、化4に示した R^1 はフェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示し、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示す。または、 R^1 、 R^2 は連結される5～6員環エーテル化合物であり、 R^1 、 R^2 の少なくとも一方はアリール基を示す。

【0015】

【化4】



【0016】上記化4の一般式で表されるエーテル誘導体は電解液中の有機溶媒との親和性が良いため、このようなエーテル誘導体をリチウム塩とともに有機溶媒中に添加された電解液を用いると、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすことはない。

【0017】また、これらの添加剤は電池電圧が過充電状態の電圧に達すると、分解反応を開始してガスを発生するようになるとともに重合反応を開始して重合物が生成される。この重合物は抵抗体として作用するとともに、この重合物は電解液中で再溶解が起こりにくい物質であるため、過充電に対しては有効に作用する。結局、このようなエーテル誘導体をリチウム塩とともに有機溶媒中に添加された電解液を用いると、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすことなく、即ち、電池性能を劣化させることなく電池の安全性を確保できるようになる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウムイオン電池の一実施形態を図1および図2に基づいて説明する。なお、図1は本発明の電解液を備えた一実施形態のリチウムイオン電池のセパレータを介して重ね合わせた正・負極板を巻回して外装缶内に収納した状態を示す断面図であり、図2は外装缶の開口部に装着される電流遮断封口体を示す一部破断図である。

【0019】1. 負極板の作製

天然黒鉛(d=3.36)よりなる負極活物質とポリビニリデンフルオライド(PVDF)よりなる結着剤等を、N-メチルピロリドンからなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーあるいはペーストとする。これらのスラリーあるいはペーストを、スラリーの場合はダイコーター、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラコーティング法等により金属芯体(例えば、厚みが20 μ mの銅箔)の両面の全面にわたって均一に塗布して、活物質層を塗布した負極板を形成する。

【0020】この後、活物質層を塗布した負極板を乾燥機中を通過させて、スラリーあるいはペースト作製に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させる。この後、この乾燥負極板をロールプレス機により圧延して、厚みが0.14mmの負極板10とする。

【0021】2. 正極板の作製

一方、LiCoO₂からなる正極活物質と、アセチレンブラック、グラファイト等の炭素系導電剤と、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)よりなる結着剤等を、N-メチルピロリドンからなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーあるいはペーストとする。

【0022】これらのスラリーあるいはペーストを、スラリーの場合はダイコーター、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラコーティング法等により金属芯体(例えば、厚みが20 μ mのアルミニウム箔)の両面に均一に塗布して、活物質層を塗布した正極板を形成する。この後、活物質層を塗布した正極板を乾燥機中を通過させて、スラリーあるいはペースト作製に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させる。乾燥後、この乾燥正極板をロールプレス機により圧延して、厚みが0.17mmの正極板20とする。

【0023】3. 電極体の作製

上述のようにして作製した負極板10と正極板20とを、有機溶媒との反応性が低く、かつ安価なポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜、好適にはポリエチレン製微多孔膜(例えば、厚みが0.025mm)30を間にし、かつ、各極板10、20の幅方向の中心線を一致させて重ね合わせる。この後、図示しない巻き取り機により巻回する。この後、最外周をテープ止めして渦巻状電極体とする。角形電池の場合は、プレス機で角形外装缶に挿入できるような形に成形して電極体とする。

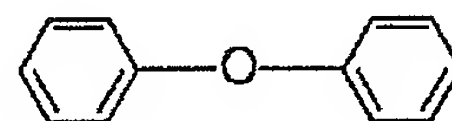
【0024】4. 電解液の調整

実施例1

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液aを実施例1の電解液とする。

【0025】

【化5】

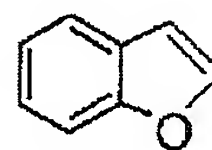


【0026】実施例2

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化6の構造式で表される2,3-ベンゾフランを2重量%添加混合して作製した電解液bを実施例2の電解液とする。

【0027】

【化6】

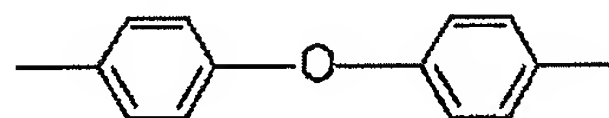


【0028】実施例3

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化7の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテルを2重量%添加混合して作製した電解液cを実施例3の電解液とする。

【0029】

【化7】

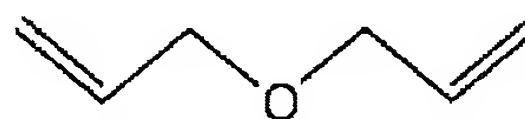


【0030】実施例4

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化8の構造式で表されるジアリルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液dを実施例4の電解液とする。

【0031】

【化8】



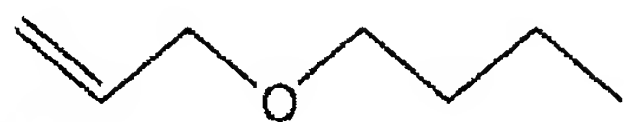
【0032】実施例5

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化9の構造式で表されるアリルブチルエーテルを2

重量%添加混合して作製した電解液eを実施例5の電解液とする。

【0033】

【化9】

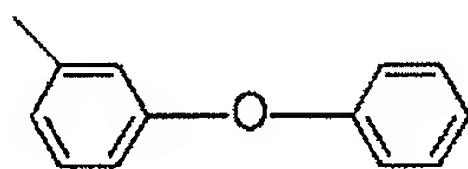


【0034】実施例6

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化10の構造式で表される3-フェノキシトルエンを2重量%添加混合して作製した電解液fを実施例6の電解液とする。

【0035】

【化10】



【0036】実施例7

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジメチルカーボネート（DMC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液gを実施例7の電解液とする。

【0037】実施例8

エチレンカーボネート（EC）40重量部とメチルエチルカーボネート（MEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液hを実施例8の電解液とする。

【0038】実施例9

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）30重量部とジメチルカーボネート（DMC）30重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液iを実施例9の電解液とする。

【0039】実施例10

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として0.5MLiPF₆と0.5MLiBF₄を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液jを実施例10の電解液とする。

【0040】比較例1

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合して作製した

電解液kを比較例1の電解液とする。

【0041】比較例2

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらにビフェニルを2重量%添加混合して作製した電解液lを比較例2の電解液とする。

【0042】比較例3

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに4-クロロアニソールを2重量%添加混合して作製した電解液mを比較例3の電解液とする。

【0043】5. リチウムイオン電池の作製

ついで、図1に示すように、上述のようにして作製した電極体の上下にそれぞれ絶縁板41を配置した後、1枚板からプレス加工により円筒状に成形した負極端子を兼ねるスチール製の外装缶40の開口部より、この電極体を挿入する。ついで、電極体の負極板10より延出する負極集電タブ10aを外装缶40の内底部に溶接するとともに、電極体の正極板20より延出する正極集電タブ20aを電流遮断封口体50の底板54の底部に溶接する。

【0044】なお、電流遮断封口体50は、図2に示すように、逆皿状（キャップ状）に形成されたステンレス製の正極キャップ51と、皿状に形成されたステンレス製の底板54とから構成される。正極キャップ51は、電池外部に向けて膨出する凸部52と、この凸部52の底辺部を構成する平板状のフランジ部53とからなり、凸部52の角部には複数のガス抜き孔52aを設けている。一方、底板54は、電池内部に向けて膨出する凹部55と、この凹部55の底辺部を構成する平板状のフランジ部56とからなる。凹部55の角部にはガス抜き孔55aが設けられている。

【0045】これらの正極キャップ51と底板54との内部には、電池内部のガス圧が上昇して所定の圧力以上になると変形する電力導出板57が収容されている。この電力導出板57は凹部57aとフランジ部57bとからなり、例えば、厚みが0.2mmで表面の凹凸が0.005mmのアルミニウム箔から構成される。凹部57aの最低部は底板54の凹部55の上表面に接触して配設されており、フランジ部57bは正極キャップ51のフランジ部53と底板54のフランジ部56との間に挟持される。なお、正極キャップ51と底板54とはポリプロピレン（PP）製の封口体用絶縁ガasket59により液密に封口されている。

【0046】フランジ部57bの上部の一部には、PTC（Positive Temperature Coefficient）サーミスタ素子58が配設され、電池内に過電流が流れて異常な発熱現象を生じると、このPTCサーミスタ素子58の抵抗

値が増大して過電流を減少させる。そして、電池内部のガス圧が上昇して所定の圧力以上になると電力導出板57の凹部57aは変形するため、電力導出板57と底板54の凹部55との接触が遮断されて過電流あるいは短絡電流が遮断されるようになる。

【0047】について、外装缶40の開口部に上述した電解液a～mをそれぞれ注入した後、外装缶40の開口部にポリプロピレン（PP）製の外装缶用絶縁ガasket 42を介して電流遮断封口体50を載置し、外装缶40の開口部の上端部を電流遮断封口体50側にカシメて液密に封口して、13種類の円筒形のリチウムイオン電池をそれぞれ作成する。このようにして作製した各リチウムイオン電池A～Mの公称容量は1350mAhとなる。

【0048】なお、電池Aは実施例1の電解液aを注入したものであり、電池Bは実施例2の電解液bを注入したものであり、電池Cは実施例3の電解液cを注入したものであり、電池Dは実施例4の電解液dを注入したものであり、電池Eは実施例5の電解液eを注入したものであり、電池Fは実施例6の電解液fを注入したものであり、電池Gは実施例7の電解液gを注入したものであり、電池Hは実施例8の電解液hを注入したものであり、電池Iは実施例9の電解液iを注入したものであり、電池Jは実施例10の電解液jを注入したものであり、電池Kは比較例1の電解液kを注入したものであり、電池Lは比較例2の電解液lを注入したものであり、電池Mは比較例3の電解液mを注入したものである。

【0049】6. 試験

a. 過充電試験

上述のように作製した13種類の各リチウムイオン電池A～Mを1350mA（1C）の充電電流で電池電圧が

$$\text{低温特性} = (\text{低温での放電容量} / \text{室温での放電容量}) \times 100\% (1)$$

c. 保存特性

上述のように作製した13種類の各リチウムイオン電池A～Mを室温（25℃）で1350mA（1C）の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、60℃の雰囲気中に20日間保存した後、1350mA（1C）の放電電流で電池電圧が2.75Vに

$$\text{保存特性} = (\text{高温保存後の放電容量} / \text{室温での放電容量}) \times 100\% (2)$$

【0055】

4.1Vになるまで充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。このように満充電された13種類の各リチウムイオン電池A～Mの各正・負極端子間に2700mA（2C）の充電電流を流して過充電を行い、過充電開始から電流遮断封口体50が作動するまでの時間と、そのときの各電池A～Mの最高温度を測定すると、下記の表1に示すような結果となった。

【0050】b. 低温特性

上述のように作製した13種類の各リチウムイオン電池A～Mを、室温（25℃）で1350mA（1C）の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、室温で3時間休止させた後、室温で1350mA（1C）の放電電流で終止電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から室温での放電容量（mAh）を求めた。

【0051】一方、上述のように作製した13種類の各リチウムイオン電池A～Mを、室温（25℃）で1350mA（1C）の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、0℃の温度で3時間休止させた後、0℃の温度で1350mA（1C）の放電電流で終止電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から低温での放電容量（mAh）を求めた。

【0052】について、上述のようにして求めた各容量に基づいて、室温での放電容量（mAh）に対する低温での放電容量（mAh）の割合を低温特性として下記の数1の数式により算出すると、下記の表1に示すような結果となった。

【0053】

【数1】

なるまで放電させ、放電時間から高温保存後の放電容量を求めた。ついで、上記で求めた室温での放電容量に対する高温保存後の放電容量の割合を保存特性として下記の数2の数式により算出すると、下記の表1に示すような結果となった。

【0054】

【数2】

【表1】

電池	電解液	電流遮断 時間(分)	最高温度 (°C)	低温特性 (%)	保存特性 (%)
A	a	19	82	82	91
B	b	20	83	81	92
C	c	20	83	82	90
D	d	20	83	82	92
E	e	20	84	81	91
F	f	21	84	82	91
G	g	19	81	83	91
H	h	19	82	83	90
I	i	19	81	82	91
J	j	20	83	79	89
K	k	32	破裂	85	93
L	l	20	88	60	85
M	m	21	90	77	65

【0056】上記表1から明らかなように、添加剤が無添加の比較例1の電解液kを用いた電池Kは、過充電を開始してから32分後に破裂が発生したが、低温特性および保存特性は共に良好であった。また、従来例の添加剤であるビフェニルを添加した比較例2の電解液lを用いた電池Lは、過充電を開始してから20分後に充電電流が遮断され、そのときの最高温度は88°Cであった。そして、低温特性および保存特性は共に低い値となった。さらに、従来例の添加剤である4-クロロアニソールを添加した比較例3の電解液mを用いた電池Mは、過充電を開始してから21分後に充電電流が遮断され、そのときの最高温度は90°Cであった。そして、低温特性および保存特性は共に低い値となった。

【0057】一方、本発明の添加剤である上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテル、上記化6の構造式で表される2,3-ベンゾフラン、上記化7の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテル、上記化8の構造式で表されるジアリルエーテル、上記化9の構造式で表されるアリルブチルエーテル、上記化10の構造式で表される3-フェノキシトルエンを添加した実施例1～実施例10の電解液a～jを用いた電池A～Jは、過充電を開始してから19～21分後に充電電流が遮断され、そのときの最高温度も81～84°Cと低く、かつ低温特性および保存特性も共に良好であった。

【0058】これは、電池電圧が4.1Vに達してから

過充電を行って過充電状態になると、ジフェニルエーテル、2,3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、3-フェノキシトルエンなどのエーテル誘導体からなる添加剤は分解反応を開始してガスを発生するようになる。これと同時に重合反応を開始して重合熱を発生する。この状態で過充電をさらに続けると、ガスの発生量が増大し、過充電を開始してから19～21分後に電流遮断封口体50が作動して過充電電流を遮断する。これにより、電池温度も徐々に低下することとなる。

【0059】なお、電池A～Fと電池G～Jを比較すると明らかなように、電解液の有機溶媒の種類あるいは溶質の種類を代えても格別の差異が認められないので、本発明の添加剤は電解液の種類に関わらず同様な効果を発揮するといえることができる。また、電池A～電池Fを比較すると明らかなように、添加剤を代えても格別の差異が認められないので、本発明の添加剤は上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテル、上記化6の構造式で表される2,3-ベンゾフラン、上記化7の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテル、上記化8の構造式で表されるジアリルエーテル、上記化9の構造式で表されるアリルブチルエーテル、上記化10の構造式で表される3-フェノキシトルエンから選択した少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0060】7. 添加剤の添加量の検討

ついで、添加剤の添加量について検討する。

実施例11

エチレンカーボネート (EC) 40重量部とジエチルカーボネート (DEC) 60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを1重量%添加混合して作製した電解液nを実施例11の電解液とする。

【0061】実施例12

エチレンカーボネート (EC) 40重量部とジエチルカーボネート (DEC) 60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを3重量%添加混合して作製した電解液oを実施例12の電解液とする。

【0062】実施例13

エチレンカーボネート (EC) 40重量部とジエチルカーボネート (DEC) 60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを5重量%添加混合して作製した電解液pを実施例13の電解液とする。

【0063】実施例14

エチレンカーボネート (EC) 40重量部とジエチルカ

ーボネート (DEC) 60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを10重量%添加混合して作製した電解液qを実施例14の電解液とする。

【0064】この後、上述と同様にして、外装缶40の開口部に上述した電解液n~qをそれぞれ注入した後、外装缶40の開口部にポリプロピレン (PP) 製の外装缶用絶縁ガasket 42を介して電流遮断封口体50を載置し、外装缶40の開口部の上端部を電流遮断封口体50側にカシメて液密に封口して、リチウムイオン電池N (電解液nを注入したもの)、リチウムイオン電池O (電解液oを注入したもの)、リチウムイオン電池P (電解液pを注入したもの)、リチウムイオン電池Q (電解液qを注入したもの)をそれぞれ作製する。

【0065】ついで、上述と同様にして、これらの各電池N~Qに過充電を施して、過充電を開始してから電流遮断封口体50が作動するまでの時間と、そのときの各電池N~Qの最高温度を測定すると、下記の表2に示すような結果となった。また、上述と同様にして、低温特性および保存特性を測定すると、下記の表2に示すような結果となった。

【0066】

【表2】

電池	電解液	電流遮断時間(分)	最高温度(°C)	低温特性(%)	保存特性(%)
P	p	16	76	84	92
Q	q	15	74	83	91
R	r	15	74	80	90
S	s	15	73	75	88

【0067】上記表2より明らかなように、添加剤の添加量が1~10重量%の範囲であれば、電流遮断時間、最高温度、低温特性および保存特性において格別の差異が認められなかった。このことから、添加剤の添加量は1~10重量%の範囲にするのが望ましく、好ましくは1~5重量%とするのが望ましい。なお、表2には示していないが、上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテル以外の添加剤、即ち、上記化6の構造式で表される2,3-ベンゾフラン、上記化7の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテル、上記化8の構造式で表されるジアリルエーテル、上記化9の構造式で表されるアリルブチルエーテル、上記化10の構造式で表される3-フェノキシトルエンなどの他の添加剤を用いてもほぼ同様な結果が得られた。

【0068】8. 電流遮断封口体を用いなかった場合
上述した実施形態においては、電流遮断封口体50を備

えたリチウムイオン電池に本発明の添加剤を添加した電解液を注入した例について説明したが、電流遮断封口体を備えていない角形リチウムイオン電池に本発明の添加剤を添加した電解液を注入した場合においても検討した。

【0069】実施例15

エチレンカーボネート (EC) 40重量部とメチルエチルカーボネート (MEC) 60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液rを実施例15の電解液とする。

【0070】実施例16

エチレンカーボネート (EC) 40重量部とメチルエチルカーボネート (MEC) 60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さら

に上記化6の構造式で表される2, 3-ベンゾフランを2重量%添加混合して作製した電解液sを実施例16の電解液とする。

【0071】比較例4

エチレンカーボネート(EC)40重量部とメチルエチルカーボネート(MEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合して作製した電解液tを比較例4の電解液とする。

【0072】この後、上述と同様にして、図示しない角形外装缶の開口部に上述した電解液r~tをそれぞれ注入し、リチウムイオン電池R(電解液rを注入したもの)、リチウムイオン電池S(電解液sを注入したもの)、リチウムイオン電池T(電解液tを注入したもの)をそれぞれ作製する。このようにして作製した角形の各リチウムイオン電池R~Tの公称容量は600mAhとなる。

【0073】上述のように作製した3種類の各リチウムイオン電池R~Tを600mA(1C)の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。このように満充電された3種類の各リチウムイオン電池R~Tの各正・負極端子間に1200mA(2C)の充電電流を流して過充電を行い、各電池R~Tの最高温度を測定する過充電試験を行った。この結果は下記の表3に示すような結果となった。

【0074】ついで、上述のように作製した3種類の各リチウムイオン電池R~Tを、室温(25℃)で600mA(1C)の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、室温で3時間休止させた後、

室温で600mA(1C)の放電電流で終止電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から室温での放電容量(mAh)を求めた。

【0075】一方、上述のように作製した3種類の各リチウムイオン電池R~Tを、室温(25℃)で600mA(1C)の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、0℃の温度で3時間休止させた後、0℃の温度で600mA(1C)の放電電流で終止電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から低温での放電容量(mAh)を求めた。

【0076】ついで、上述のように測定した各容量に基づいて、室温での放電容量(mAh)に対する低温での放電容量(mAh)の割合を低温特性として上述した数1の数式により算出すると、下記の表3に示すような結果となった。

【0077】また、上述のように作製した3種類の各リチウムイオン電池R~Tを、室温(25℃)で600mA(1C)の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、60℃の雰囲気中に20日間保存した後、600mA(1C)の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から高温保存後の放電容量を求めた。ついで、上記で求めた室温での放電容量に対する高温保存後の放電容量の割合を保存特性として、上述した数2の数式により算出すると、下記の表3に示すような結果となった。

【0078】

【表3】

電池	電解液	最高温度(℃)	低温特性(%)	保存特性(%)
R	r	119	88	90
S	s	123	88	89
T	t	破裂	90	92

【0079】上記表3より明らかなように、添加剤が無添加の比較例4の電解液tを用いた電池Tは、過充電により破裂が発生したが、低温特性および保存特性は共に良好であった。一方、本発明の添加剤である上記化5の構造式で表されるジフェニルエーテルを添加した実施例15の電解液rを用いた電池Rおよび上記化6の構造式で表される2, 3-ベンゾフランを添加した実施例16の電解液sを用いた電池Sは、過充電を行うと温度上昇は高いが破裂に至ることはなかった。また、低温特性および保存特性も、添加剤が無添加のものとほぼ同様な値を示して、共に良好であった。

【0080】上述したように、本発明の上記化5の構造

式で表されるジフェニルエーテル、上記化6の構造式で表される2, 3-ベンゾフラン、上記化7の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテル、上記化8の構造式で表されるジアリルエーテル、上記化9の構造式で表されるアリルブチルエーテル、上記化10の構造式で表される3-フェノキシトルエンなどのエーテル誘導体からなる添加剤を電解液に添加して用いると、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすことなく過充電に対しては有効に作用して、電池性能を劣化させることなく電池の安全性を確保できるようになる。

【0081】なお、上述の実施形態においては、負極活物質として天然黒鉛(d=3.36)を用いる例につい

て説明したが、天然黒鉛以外に、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料、例えば、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体等が好適である。

【0082】また、上述の実施形態においては、正極活物質として LiCoO_2 を用いる例について説明したが、 LiCoO_2 以外に、リチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有遷移金属化合物、例えば、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 LiCrO_2 、 LiVO_2 、 LiMnO_2 、 αLiFeO_2 、 LiTiO_2 、 LiScO_2 、 LiYO_2 、 LiMn_2O_4 等が好ましいが、特に、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ を単独で用いるかあるいはこれらの二種以上を混合して用いるのが好適である。

【0083】さらに、電解液としては、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解したイオン伝導体であって、イオン伝導率が高く、正・負の各電極に対して化学的、電気化学的に安定で、使用可能温度範囲が広くかつ安全性が高く、安価なものであれば使用することができる。例えば、上記した有機溶媒以外に、プロピレンカーボネー

ト(PC)、スルフォラン(SL)、テトラヒドロフラン(THF)、γブチロラクトン(GBL)、等あるいはこれらの混合溶媒が好適である。また、溶質としては電子吸引性の強いリチウム塩を使用し、上記した LiPF_6 あるいは LiBF_4 以外に、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が好適である。

【図面の簡単な説明】

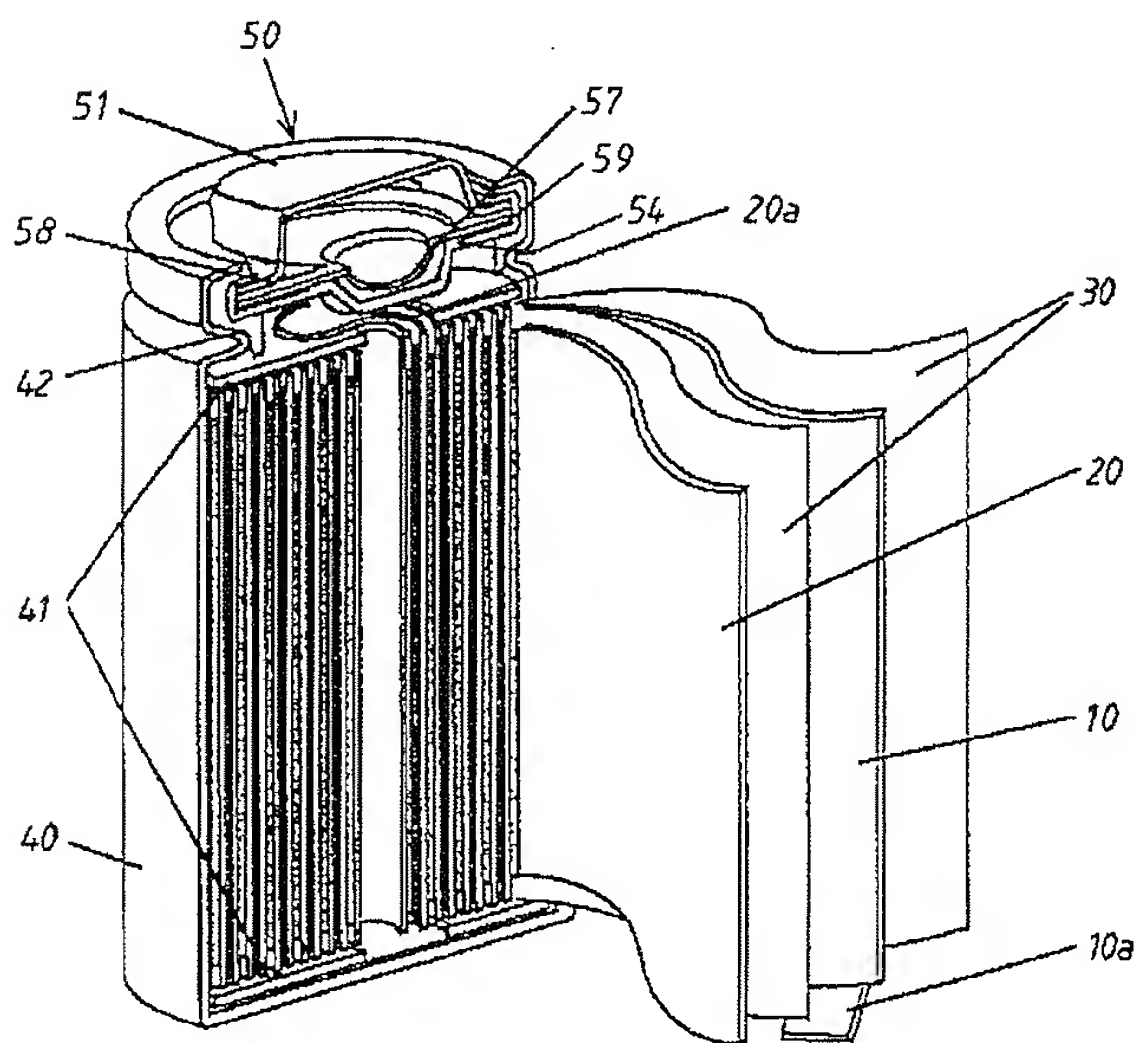
【図1】 本発明の電解液を備えた一実施形態の電池のセパレータを介して重ね合わせた正・負極板を巻回して外装缶内に収納した状態を示す断面図である。

【図2】 図1の外装缶の開口部に装着される電流遮断封口体を示す一部破断図である。

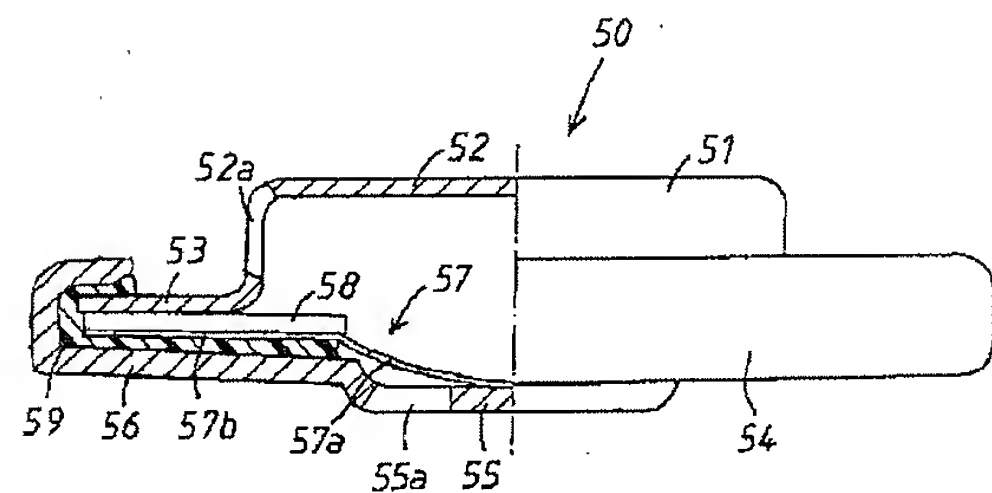
【符号の説明】

10…負極板、10a…負極集電タブ、20…正極板、20a…正極集電タブ、30…セパレータ、40…外装缶、41…スペーサ、42…外装缶用絶縁ガasket、50…電流遮断封口体

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成11年6月15日(1999. 6. 15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 非水系二次電池

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

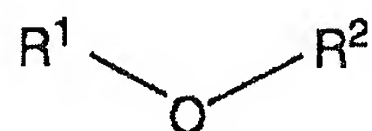
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極と炭素を負極活物質とする負極とをセパレータを介して積層して構成された電極体を電池容器内に備えるとともに、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を備えた非水系二次電池であって、前記電解液の有機溶媒に下記の化1の一般式で表されるエーテル誘導体が含有されていることを特徴とする非水系二次電池。

【化1】



ただし、上記化1に示した R^1 、 R^2 はフェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示す。または、 R^1 、 R^2 は連結される5～6員環エーテル化合物であり、 R^1 、 R^2 の少なくとも一方はアリール基を示す。

【請求項2】 前記エーテル誘導体は、ジフェニルエーテル、2,3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、3-フェノキシトルエンから選択した少なくとも1種を備えていることを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用いた非水系二次電池に係り、特に、過充電しても安全性が確保できる電解液を用いた非水系二次電池に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】削除

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】削除

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】削除

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明は、リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極と炭素を負極活物質とする負極とをセパレータを介して積層して構成した電極体を電池容器内に備えとともに、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を備えた非水系二次電池であって、電解液の有機溶媒に下記の化2の一般式で表されるエーテル誘導体が含有されていることを特徴とする。ただし、化2に示した R^1 、 R^2 はフェニル基、アリル基、アルキルフェニル基を示す。または、 R^1 、 R^2 は連結される5～6員環エーテル化合物であり、 R^1 、 R^2 の少なくとも一方はアリール基を示す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

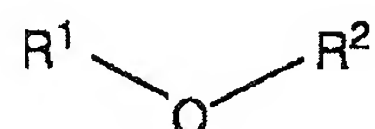
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【化2】



【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】上記化2の一般式で表されるエーテル誘導体は電解液中の有機溶媒との親和性が良いため、このようなエーテル誘導体をリチウム塩とともに有機溶媒中に添加された電解液を用いると、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすことはない。当該エーテル誘導体としては、ジフェニルエーテル、2,3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、3-フェノキシトルエンから選択した少なくとも1種を備えるようにすることが好ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】4. 電解液の調整

実施例1

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、

電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液aを実施例1の電解液とする。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

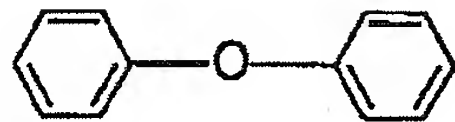
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【化3】



【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】実施例2

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化4の構造式で表される2,3-ベンゾフランを2重量%添加混合して作製した電解液bを実施例2の電解液とする。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

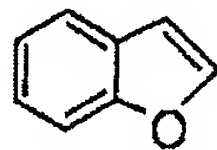
【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【化4】



【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】実施例3

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化5の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテルを2重量%添加混合して作製した電解液cを実施例3の電解液とする。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

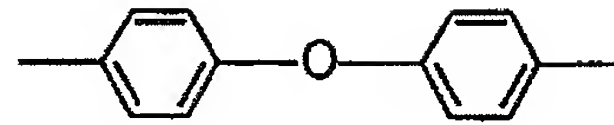
【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【化5】



【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】実施例4

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化6の構造式で表されるジアリルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液dを実施例4の電解液とする。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【化6】



【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】参考例

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化7の構造式で表されるアリルブチルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液eを参考例の電解液とする。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

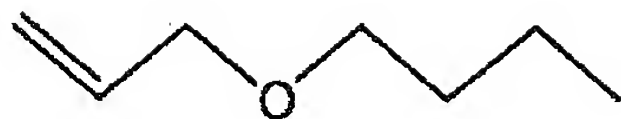
【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】

【化7】



【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】実施例5

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに下記の化8の構造式で表される3-フェノキシトルエンを2重量%添加混合して作製した電解液fを実施例5の電解液とする。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

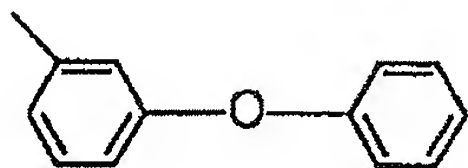
【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【化8】



【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】実施例6

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジメチルカーボネート（DMC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液gを実施例6の電解液とする。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】実施例7

エチレンカーボネート（EC）40重量部とメチルエチルカーボネート（MEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを2

重量%添加混合して作製した電解液hを実施例7の電解液とする。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】実施例8

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）30重量部とジメチルカーボネート（DMC）30重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液iを実施例8の電解液とする。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】実施例9

エチレンカーボネート（EC）40重量部とジエチルカーボネート（DEC）60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として0.5MLiPF₆と0.5MLiBF₄を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液jを実施例9の電解液とする。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】一方、上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテル、上記化4の構造式で表される2,3-ベンゾフラン、上記化5の構造式で表されるビス（p-トリル）エーテル、上記化6の構造式で表されるジアリルエーテル、上記化7の構造式で表されるアリルブチルエーテル、上記化8の構造式で表される3-フェノキシトルエンを添加した実施例1～4、参考例、実施例5～9の電解液a～jを用いた電池A～Jは、過充電を開始してから19～21分後に充電電流が遮断され、そのときの最高温度も81～84℃と低く、かつ低温特性および保存特性も共に良好であった。但し、アリルブチルエーテルを添加した参考例の電解液eを用いた電池Eの低温特性は、各実施例の電池に比較して若干劣る。特に、アリル基を有するエーテル誘導体である、アリルブチルエーテルを添加した参考例の電解液eを用いた電池Eと、ジアリルエーテルを添加した実施例4の電解dを用いた電池Dとを比較すると、電池Dは電池Eに比較して低温特性および保存特性共により良好である。これは、ジアリル基を有するエーテル誘導体がアルキル基を有するエ

ーテル誘導体に比較して、電解液の添加剤としてより良好であることを示している。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】なお、電池A～Fと電池G～Jを比較すると明らかなように、電解液の有機溶媒の種類あるいは溶質の種類を代えても格別の差異が認められないので、本発明の添加剤は電解液の種類に関わらず同様な効果を発揮するといえることができる。また、電池A～電池Fを比較すると明らかなように、添加剤を代えても格別の差異が認められないので、本発明の添加剤は上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテル、上記化4の構造式で表される2, 3-ベンゾフラン、上記化5の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテル、上記化6の構造式で表されるジアリルエーテル、上記化8の構造式で表される3-フェノキシトルエンから選択した少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】7. 添加剤の添加量の検討
ついで、添加剤の添加量について検討する。

実施例10

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを1重量%添加混合して作製した電解液nを実施例10の電解液とする。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】実施例11

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを3重量%添加混合して作製した電解液oを実施例11の電解液とする。

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】実施例12

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを5重量%添加混合して作製した電解液pを実施例12の電解液とする。

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】実施例13

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを10重量%添加混合して作製した電解液qを実施例13の電解液とする。

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】

【表2】

電池	電解液	電流遮断 時間(分)	最高温度 (℃)	低温特性 (%)	保存特性 (%)
<u>N</u>	<u>n</u>	16	76	84	92
<u>O</u>	<u>o</u>	15	74	83	91
<u>P</u>	<u>p</u>	15	74	80	90
<u>Q</u>	<u>q</u>	15	73	75	88

【手続補正34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】上記表2より明らかなように、添加剤の添加量が1～10重量%の範囲であれば、電流遮断時間、最高温度、低温特性および保存特性において格別の差異が認められなかった。このことから、添加剤の添加量は1～10重量%の範囲にするのが望ましく、好ましくは1～5重量%とするのが望ましい。なお、表2には示していないが、上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテル以外の添加剤、即ち、上記化4の構造式で表される2, 3-ベンゾフラン、上記化5の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテル、上記化6の構造式で表されるジアリルエーテル、上記化8の構造式で表される3-フェノキシトルエンなどの他の添加剤を用いてもほぼ同様な結果が得られた。

【手続補正35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正内容】

【0069】実施例14

エチレンカーボネート(EC)40重量部とメチルエチルカーボネート(MEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを2重量%添加混合して作製した電解液rを実施例14の電解液とする。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正内容】

【0070】実施例15

エチレンカーボネート(EC)40重量部とメチルエチルカーボネート(MEC)60重量部よりなる混合溶媒

に、電解質塩として1MLiPF₆を添加混合し、さらに上記化4の構造式で表される2, 3-ベンゾフランを2重量%添加混合して作製した電解液sを実施例15の電解液とする。

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】上記表3より明らかなように、添加剤が無添加の比較例4の電解液tを用いた電池Tは、過充電により破裂が発生したが、低温特性および保存特性は共に良好であった。一方、本発明の添加剤である上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテルを添加した実施例14の電解液rを用いた電池Rおよび上記化4の構造式で表される2, 3-ベンゾフランを添加した実施例15の電解液sを用いた電池Sは、過充電を行うと温度上昇は高いが破裂に至ることはなかった。また、低温特性および保存特性も、添加剤が無添加のものとはほぼ同様な値を示して、共に良好であった。

【手続補正38】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】上述したように、本発明の上記化3の構造式で表されるジフェニルエーテル、上記化4の構造式で表される2, 3-ベンゾフラン、上記化5の構造式で表されるビス(p-トリル)エーテル、上記化6の構造式で表されるジアリルエーテル、上記化8の構造式で表される3-フェノキシトルエンなどのエーテル誘導体からなる添加剤を電解液に添加して用いると、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすことなく過充電に対しては有効に作用して、電池性能を劣化させることなく電池の安全性を確保できるようになる。

フロントページの続き

(72)発明者 安武 善作
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 安部 浩司
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 植木 明
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内
(72)発明者 高井 勉
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AM03
AM04 AM05 AM07 CJ08 EJ11
HJ02